

SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Patent Number: JP7005646
Publication date: 1995-01-10
Inventor(s): ONDA HIROYUKI; others: 01
Applicant(s): KONICA CORP
Requested Patent: ☐ JP7005646
Application Number: JP19930146456 19930617
Priority Number(s):
IPC Classification: G03C7/305
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a silver halide color photographic sensitive material high in sensitivity and superior in color reproduction performance and storage stability of a raw stock by incorporating a specified compound.
CONSTITUTION: At least one of blue-sensitive silver halide emulsion layers contains at least one of the compounds represented by the formula: $A2-(TM2)n2$ IH2, and at least each one of green- and red-sensitive silver halide emulsion layers contains at least one of the compounds represented by the formula: $A1-(TM1)n1$ -IH1. In the formulae, each of A1 and A2 is a coupler residue; each of TM1 and TM2 is a timing group combining with the coupler residue and released from the coupler residue by reaction with the oxidation product of a color developing agent and releasing IH1 and IH2, respectively, at a timing; n1 is 1, 2, or 3, and when n1 is 2 or 3, each of plural TM1 may be same or different; n2 is 0 or 1; and each of IH1 and IH2 is to be made a development inhibitor by each release.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

20

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-5646

(43) 公開日 平成7年(1995)1月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 7/305

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願平5-146456

(22) 出願日 平成5年(1993)6月17日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 恩田 浩幸

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 平林 茂人

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、感度が高く、色再現性に優れ、しかも生試料の保存性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料の提供にある。

【構成】 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該青感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式〔D-II〕で表わされる化合物を少なくとも1種を含有し、且つ該緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び該赤感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式〔D-I〕で表わされる化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。一般式〔D-I〕

$$A_1 - (T I M E_1)_{n_1} - I N H I B I T_1$$

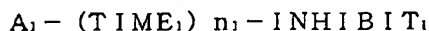
一般式〔D-II〕

$$A_2 - (T I M E_2)_{n_2} - I N H I B I T_2$$

1

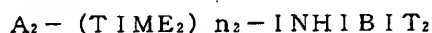
【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該青感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式〔D-I〕で表わされる化合物を少なくとも1種を含有し、且つ該緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び該赤感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式〔D-II〕で表わされる化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。一般式〔D-I〕



〔式中、 A_1 はカプラー残基を表わす。 $TIME_1$ はタイミング基を表し、一般式〔D-I〕の A_1 のカップリング基と結合し、発色現像主薬の酸化体との反応によりカプラーより開裂した後、順次、開裂して、最終的に $INHIBIT_1$ を適度に制御して放出する。 n_1 は1~3であり、2、3のとき、各 $TIME_1$ は同一でも異なってもよい。 $INHIBIT_1$ は上記放出により現像抑制剤となる基である。〕

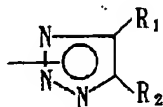
一般式〔D-II〕



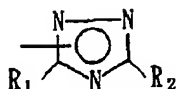
〔式中、 A_2 はカプラー残基を表わす。 $TIME_2$ はタイミング基を表し、一般式〔D-II〕の A_2 のカップリング基と結合し、発色現像主薬の酸化体との反応によりカプラーより開裂した後、順次、開裂して、最終的に $INHIBIT_2$ を適度に制御して放出する。 n_2 は0または1である。 $INHIBIT_2$ は上記放出により現像抑制剤となる基で、下記一般式〔D-IIa〕または一般式〔D-IIb〕で表わされるトリアゾール環基である。〕

【化1】

一般式〔D-IIa〕



一般式〔D-IIb〕



一般式〔D-IIa〕及び一般式〔D-IIb〕において R_1 はアルキルチオ基であり、 R_2 は、H、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基または複素環基である。置換基 R_1 及び R_2 の少なくとも一つはトリアゾール環から2~4原子の間隔で水性アルカリ中で加水分解できる基—CO—OR₃、—O—CO—OR₃、または—CO—CO

2

—R₃を含有する。 R_3 はアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、感度が高く、色再現性、鮮鋭性にすぐれ、さらには生試料の保存性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、色再現性に優れ、かつ生試料の保存性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料の開発が強く望まれている。鮮鋭性を改良する手段として、発色現像主薬の酸化体と反応して、現像抑制剤を放出するD I R化合物が知られている。例えば、米国特許3,227,554号、同3,701,783号、同3,632,345号、特開昭49-77635号等に記載の抑制基メルカプト系のD I R化合物は、層内の抑制作用が強く、画像の微粒子化、鮮鋭性の向上及び階調コントロールは可能であるが、隣接層への抑制作用いわゆるI I E効果が小さく色再現性の面で

は不満足であった。

【0003】 また、米国特許3,148,062号、特開昭49-122355号、同52-82424号、特開平3-18844号に記載の抑制基がアゾール系のD I R化合物は、前記のメルカプト系の化合物に比べエッジ効果、I I E効果をより大きくすることが可能であるが、トリアゾール系D I R化合物を青感性層に添加した場合に、緑感性層、赤感性層にもトリアゾール系D I R化合物を添加すると、緑感性層から青感性層へのI I E効果及び赤感性層から青感性層へのI I E効果が小さくなるという問題があった。また、充分なI I E効果をだすために多量添加すると自層減感が大きくなるという欠点を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、感度が高く、色再現性に優れ、しかも生試料の保存性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料の提供にある。

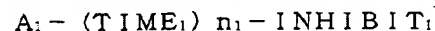
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、下記ハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成される。

【0006】 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、

緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該青感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式〔D-II〕で表わされる化合物を少なくとも1種を含有し、且つ該緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び該赤感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式〔D-I〕で表わされる化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0007】 一般式〔D-I〕



3

〔式中、 A_1 はカプラー残基を表わす。TIME₁はタイミング基を表し、一般式〔D-I〕の A_1 のカップリング基と結合し、発色現像主薬の酸化体との反応によりカプラーより開裂した後、順次、開裂して、最終的にINHIBIT₁を適度に制御して放出する。 n_1 は1~3であり、2、3のとき、各TIME₁は同一でも異なってもよい。INHIBIT₁は上記放出により現像抑制剤となる基である。〕一般式〔D-II〕

$A_2 - (TIME_2)_{n_2} - INHIBIT_2$

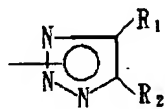
〔式中、 A_2 はカプラー残基を表わす。TIME₂はタイミング基を表し、一般式〔D-II〕の A_2 のカップリング基と結合し、発色現像主薬の酸化体との反応によりカプラーより開裂した後、順次、開裂して、最終的にINHIBIT₂を適度に制御して放出する。 n_2 は0または1である。〕

〔0008〕INHIBIT₂は上記放出により現像抑制剤となる基で、下記一般式〔D-IIa〕または一般式〔D-IIb〕で表わされるトリアゾール環基である。

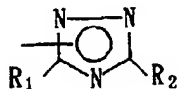
〔0009〕

〔化2〕

一般式〔D-IIa〕



一般式〔D-IIb〕



4

〔0010〕一般式〔D-IIa〕及び一般式〔D-IIb〕において R_1 はアルキルチオ基であり、 R_2 は、H、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基または複素環基である。置換基 R_1 及び R_2 の少なくとも一つはトリアゾール環から2~4原子の間隔で水性アルカリ中で加水分解できる基- $CO-OR_3$ 、- $O-CO-OR_3$ 、または- $CO-CO-R_3$ を含有する。 R_3 はアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基である。〕

以下に、本発明に係る前記一般式〔D-I〕で表わされるDIR化合物について説明する。

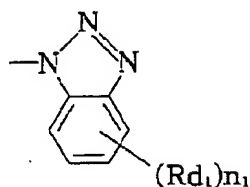
〔0011〕INHIBIT₁は現像抑制基となる基で、例えば一般式〔D-2〕~一般式〔D-9〕及び一般式〔D-IIa〕、〔D-IIb〕で表わされる基である。

〔0012〕

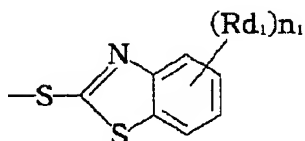
〔化3〕

20

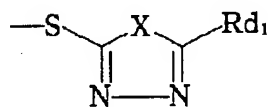
30

5
一般式 [D-2]

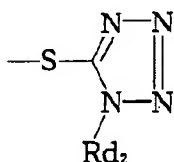
一般式 [D-4]



一般式 [D-6]



一般式 [D-8]



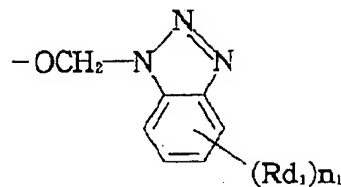
【0013】一般式 [D-2] ~ 一般式 [D-7] において、 Rd_1 はハロゲン原子又はアルキル、アルコキシ、アシルアミノ、アルコキシカルボニル、チアゾリジニリデンアミノ、アリールオキシカルボニル、アシルオキシ、カルバモイル、N-アルキルカルバモイル、N、N-ジアルキルカルバモイル、ニトロ、アミノ、N-アリールカルバモイルオキシ、スルファモイル、N-アルキルカルバモイルオキシ、ヒドロキシ、アルコキシカルボニルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アリール、ヘテロ環、シアノ、アルキルスルホニルもしくはアリールオキシカルボニルアミノの各基を表わす。

【0014】 n_1 は0、1又は2を表し、 n_1 が2のとき各 Rd_1 は同じでも異なってもよい。一般式 [D-2] ~ 一般式 [D-5] 及び一般式 [D-7] において、 Rd_1 に含まれる炭素数の総和は1~10であり、又一般式 [D-6] において、 Rd_1 に含まれる炭素数の総和は0~15である。

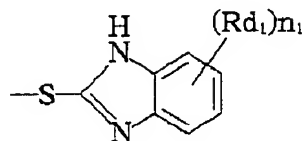
【0015】上記一般式 [D-6] のXは酸素原子又は硫黄原子を表わす。

【0016】一般式 [D-8] において、 Rd_2 はアル

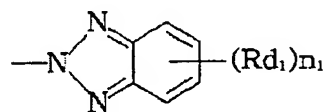
一般式 [D-3]



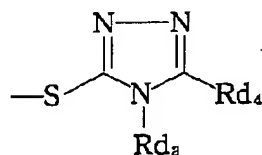
一般式 [D-5]



一般式 [D-7]



一般式 [D-9]



キル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表わす。

【0017】一般式 [D-9] において、 Rd_3 は水素原子又はアルキル、シクロアルキル、アリールもしくはヘテロ環の各基を表し、 Rd_4 は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル、シクロアルキル、アリール、アシルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルカンスルホンアミド、シアノ、ヘテロ環、アルキルチオもしくはアミノの各基を表わす。

【0018】 Rd_1 、 Rd_2 、 Rd_3 もしくは Rd_4 におけるアルキル基は置換基を有するものを含み、直鎖もしくは分岐鎖のいずれであってもよい。

【0019】 Rd_1 、 Rd_2 、 Rd_3 もしくは Rd_4 におけるアリール基は置換基を有するものを包含する。

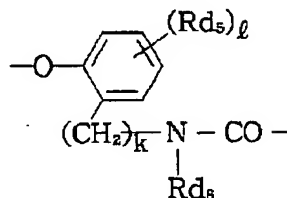
【0020】 Rd_1 、 Rd_2 、 Rd_3 もしくは Rd_4 におけるヘテロ環基は置換基を有するものを包含し、ヘテロ環として窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも一つを含む5員又は6員環の単環もしくは縮合環が好ましく、例えばピリジル、キノリル、フリル、ベンゾチアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、トリアゾリル、ベンゾトリアゾリル、イミド、

7

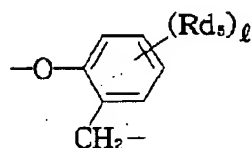
オキサジンの各基などが挙げられる。

【0021】一般式〔D-8〕において、 R_{d2} に含まれる炭素数の総和は0~15であり、一般式〔D-9〕において、 R_{d3} 及び R_{d4} に含まれる炭素数の総和は、0~15である。

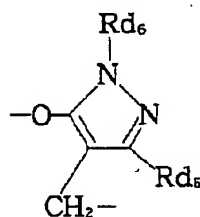
一般式〔D-11〕



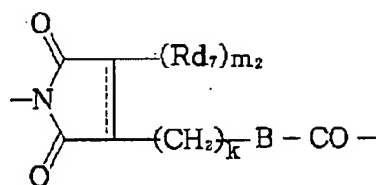
一般式〔D-12〕



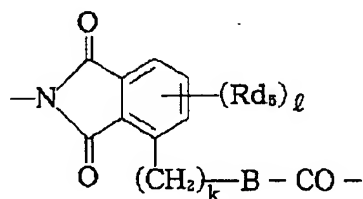
一般式〔D-14〕



一般式〔D-16〕



一般式〔D-18〕



【0024】一般式〔D-11〕～一般式〔D-15〕及び一般式〔D-18〕において、 R_{d5} は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル、シクロアルキル、アルケニル、ア

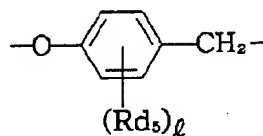
8

*【0022】一般式〔D-I〕において、 $TIME_1$ はタ イミング基を表し、その代表例としては、下記一般式〔D-11〕～〔D-19〕で表わされる基が挙げられる。

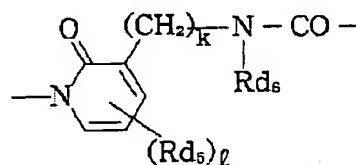
【0023】

*【化4】

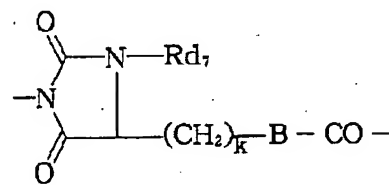
一般式〔D-13〕



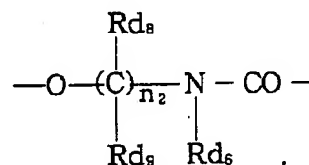
一般式〔D-15〕



一般式〔D-17〕



一般式〔D-19〕



ラルキル、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アニリ ノ、アシルアミノ、ウレイド、シアノ、ニトロ、スルホ ンアミド、スルファモイル、カルバモイル、アリール、

9

カルボキシ、スルホ、ヒドロキシもしくはアルカンスルホニルの各基を表わす。また、 Rd_5 は、一般式〔D-1〕～一般式〔D-13〕、一般式〔D-15〕及び一般式〔D-18〕においては、1が2以上のとき、 Rd_5 同志が結合して縮合環を形成してもよい。

【0025】一般式〔D-11〕、一般式〔D-14〕、一般式〔D-15〕及び一般式〔D-19〕において、 Rd_6 はアルキル、アルケニル、アラルキル、シクロアルキル、ヘテロ環又はアリールの各基を表わす。

【0026】一般式〔D-16〕及び一般式〔D-17〕において、 Rd_7 は酸素原子又はアルキル、アルケニル、アラルキル、シクロアルキル、ヘテロ環もしくはアリールの各基を表わす。

【0027】一般式〔D-19〕において、 Rd_8 及び Rd_9 はそれぞれ酸素原子又はアルキル基（好ましくは炭素数1～4のアルキル基）を表し、 n_2 は2～4の整数を表わす。複数の Rd_8 及び Rd_9 はそれぞれ同じでも異なってもよい。

【0028】一般式〔D-11〕、一般式〔D-15〕～一般式〔D-18〕において、 k は0、1又は2の整数を表わす。

【0029】一般式〔D-11〕～一般式〔D-13〕、一般式〔D-15〕及び一般式〔D-18〕において、1は1～4の整数を表わす。

【0030】一般式〔D-16〕において、 m_2 は1又は2の整数を表わす。

【0031】1、 m_2 が2以上のとき、各 Rd_5 、 Rd_7 は同じでも異なってもよい。

【0032】一般式〔D-16〕～一般式〔D-18〕において、 B は酸素原子又は $-N(Rd_6)-$ （ Rd_6 は、一般式〔D-11〕、一般式〔D-14〕、一般式〔D-15〕、一般式〔D-19〕における Rd_5 と同義である。）を表わす。

【0033】一般式〔D-16〕における

【0034】

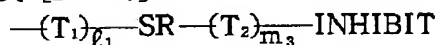
【化5】

【0035】は単結合あるいは二重結合であることを表し、 m_2 が2のときは単結合、 m_2 が1のときは二重結合である。

【0036】

【化6】

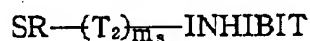
一般式〔D-20〕



【0037】式中、 T_1 は

【0038】

【化7】

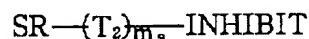


10

【0039】を開裂する成分を、 SR は

【0040】

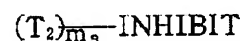
【化8】



【0041】が生成した後、発色現像主薬の酸化体との反応により

【0042】

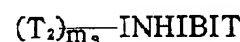
【化9】



【0043】を生成する成分を、 T_2 は

【0044】

【化10】

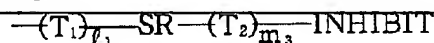


【0045】が生成した後、 $INHIBIT$ を開裂する成分を、 $INHIBIT$ は開裂した後、現像抑制剤となる基を、 1_1 及び m_3 は、それぞれ0又は1を表わす SR で表わされる成分は、発色現像主薬の酸化体との反応により、化16を生成し、さらに化17を生成するものであればよく、例えば発色現像主薬の酸化体とカップリング反応するカプラー成分及び発色現像主薬の酸化体とレドックス反応するレドックス成分が挙げられる。

【0046】カプラー成分としては、アシルアセトアニリノ類、5-ピラゾロン類、ピラゾロアゾール類、フェノール類、ナフトール類、アセトフェノン類、インダノン類、カルバモイルアセトアニリド類、2-(5H)-イミダゾロン類、5-イソオキサゾロン類、ウラシル類、ホモフタルイミド類、オキサゾロン類、2,5-チアジアゾリン-1,1-ジオキシド類、トリアゾロチアジン類、インドール類等、イエローカプラー、マゼンタカプラー、シアンカプラーの他、各種の色素を生成するものであってもよく、又、色素を生成しないものであってもよい。

【0047】

【化11】

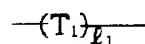


40 【0048】は一般式〔D-1〕の A_1 成分の活性点に結合していることが好ましい。

【0049】又、 SR がカプラー成分の場合、 SR は、

【0050】

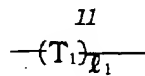
【化12】



【0051】から開裂した後、初めてカプラーとして機能するよう

【0052】

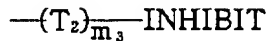
50 【化13】



【0053】及び

【0054】

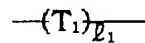
【化14】



【0055】と結合している。例えば、カプラー成分がフェノール類、ナフトール類の場合には、ヒドロキシル基の酸素原子が、5-ピラズロン類の場合には、互変異性体の5位ヒドロキシル基の酸素原子、又は2位の窒素原子が、又、アセトフェノン類、インダノン類の場合には、互変異性体のヒドロキシル基の酸素原子が、

【0056】

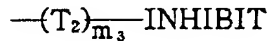
【化15】



【0057】と結合し、

【0058】

【化16】

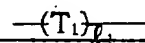


【0059】はカプラーの活性点に結合していることが好ましい。

【0060】SRがレドックス成分の場合、その例としては、例えばヒドロキノン類、カテコール類、ピロガロール類、アミノフェノール類（例えばp-アミノフェノール類、o-アミノフェノール類）、ナフタレンジオール類（例えば1, 2-ナフタレンジオール類、1, 4-ナフタレンジオール類、2, 6-ナフタレンジオール類）、又はアミノナフトール類（例えば1, 2-アミノナフトール類、1, 4-アミノナフトール類、2, 6-アミノナフトール類）などが挙げられる。又、SRがレドックス成分の場合、SRは

【0061】

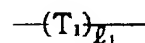
【化17】



【0062】から開裂して、初めてレドックス成分として機能するよう

【0063】

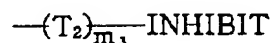
【化18】



【0064】及び

【0065】

【化19】



【0066】と結合する。

12

【0067】 T_1 及び T_2 で表わされる基としては、例えば、前述の一般式〔D-11〕～一般式〔D-19〕で表わされる基が挙げられる。

【0068】INHIBITで表わされる開裂後、現像抑制剤となる基としては、例えば、前述の一般式〔D-2〕～一般式〔D-9〕で表わされる基が挙げられる。

【0069】タイミングDIR化合物の中で、好ましいものは一般式〔D-1〕において、INHIBIT T_1 が一般式〔D-2〕、一般式〔D-3〕、一般式〔D-6〕（特に一般式〔D-6〕のXが酸素の時）、又は一般式〔D-8〕で表わされる基であるものが好ましい。

【0070】一般式〔D-1〕において、TIME T_1 で表わされる一般式〔D-11〕～一般式〔D-19〕の中では、一般式〔D-12〕～一般式〔D-14〕が好ましい。

【0071】一般式〔D-1〕において、 A_1 で表わされるカプラー成分としては、イエロー画像形成色素カプラー残基、マゼンタ画像形成色素カプラー残基、シアン画像形成色素カプラー残基及び無呈色カプラー残基が挙げられる。これらのうち、好ましいものは、イエロー画像形成色素カプラー残基、シアン画像形成色素カプラー残基である。

【0072】次に、本発明に係る一般式〔D-1〕で表わされるタイミングDIR化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0073】

【化20】

40

50

13

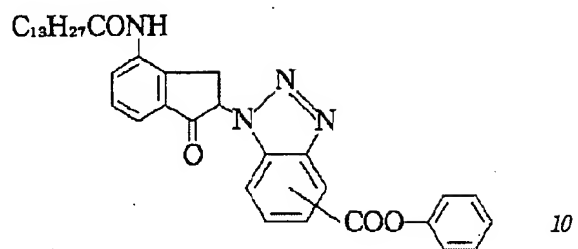
14

例示化合物

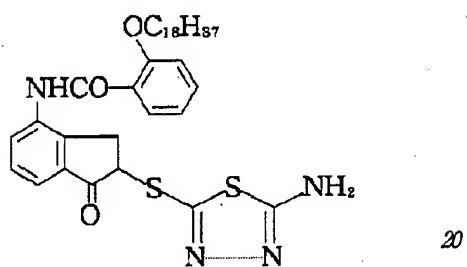
【0074】

【化21】

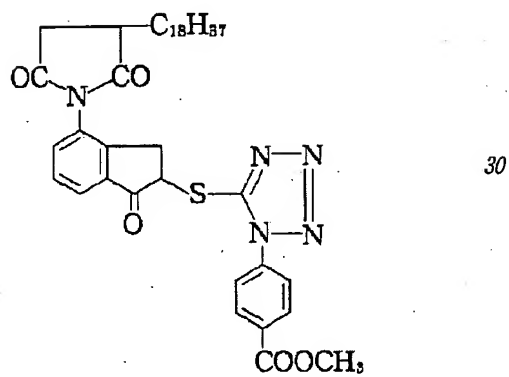
D-1

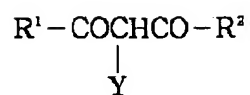


D-2



D-3





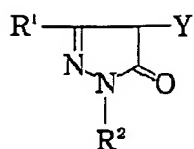
例示化合物No.	R ¹	R ²	Y
D-4	(5)	(1)	(30)
D-5	(2)	(3)	(30)
D-6	(2)	(4)	(30)
D-7	(1)	(1)	(30)
D-8	(2)	(4)	(60)
D-9	(2)	(6)	(60)
D-10	(7)	(8)	(60)
D-11	(2)	(4)	(61)
D-12	(5)	(1)	(58)
D-13	(2)	(25)	(59)
D-14	(5)	(1)	(61)
D-15	(7)	(8)	(33)
D-16	(2)	(62)	(65)
D-17	(2)	(63)	(64)
D-18	(2)	(62)	(70)

【0075】

【化22】

17

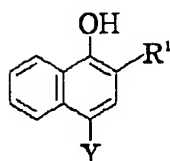
18



例示化合物No.	R ¹	R ²	Y
D-19	(9)	(10)	(30)
D-20	(11)	(10)	(30)
D-21	(12)	(7)	(34)
D-22	(12)	(13)	(35)
D-23	(9)	(14)	(56)
D-24	(15)	(16)	(40)
D-25	(2)	(24)	(55)
D-26	(9)	(14)	(36)
D-27	(15)	(16)	(37)
D-28	(23)	(24)	(56)
D-29	(9)	(10)	(68)
D-30	(9)	(10)	(69)

【0076】

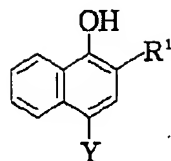
【化23】



例示化合物No.	R¹	Y
D-31	(17)	(38)
D-32	(17)	(39)
D-33	(18)	(40)
D-34	(19)	(41)
D-35	(18)	(42)
D-36	(18)	(43)
D-37	(18)	(44)
D-38	(18)	(45)
D-39	(18)	(46)
D-40	(20)	(47)
D-41	(20)	(48)
D-42	(21)	(49)
D-43	(21)	(50)
D-44	(21)	(51)
D-45	(22)	(52)
D-46	(18)	(53)
D-47	(18)	(54)
D-48	(22)	(50)
D-49	(18)	(56)
D-50	(19)	(46)
D-51	(18)	(57)
D-52	(18)	(60)
D-53	(18)	(48)

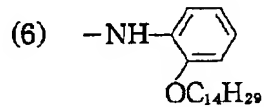
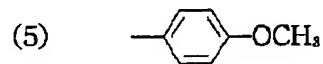
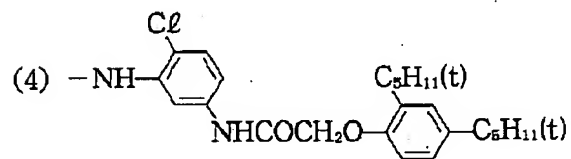
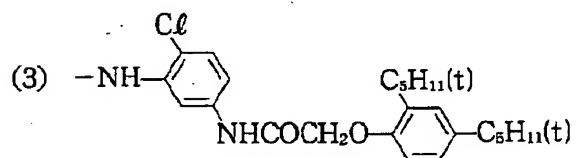
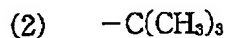
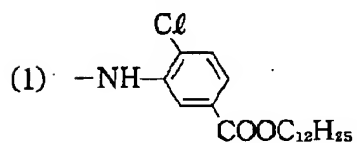
[0077]

[化24]



例示化合物No.	R¹	Y
D-54	(18)	(58)
D-55	(18)	(61)
D-56	(18)	(32)
D-57	(18)	(64)
D-58	(18)	(65)
D-59	(18)	(66)
D-60	(22)	(67)

表中の R¹、R² 及び Y は下記を表す。

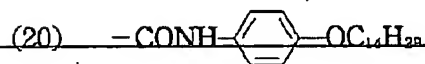
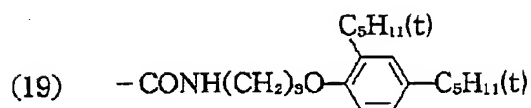
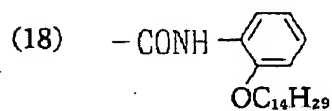
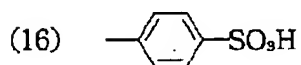
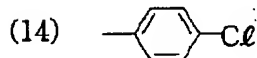
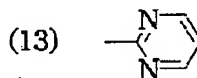
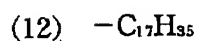
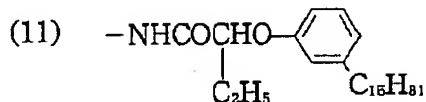
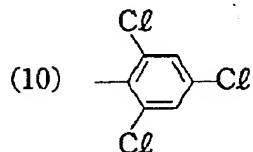
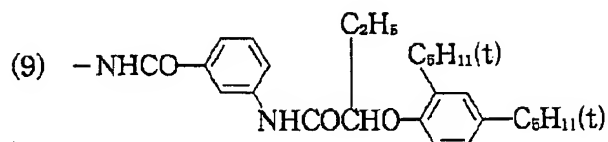
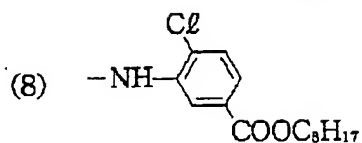
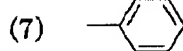


[0078]

[化25]

23

24

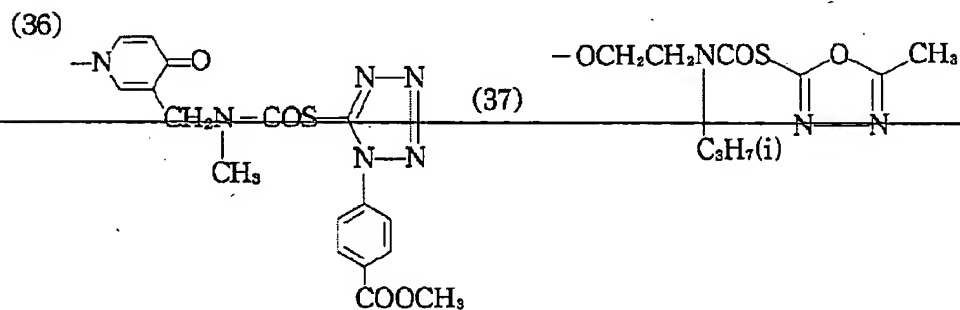
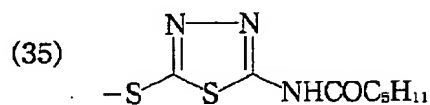
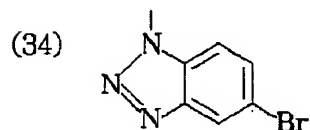
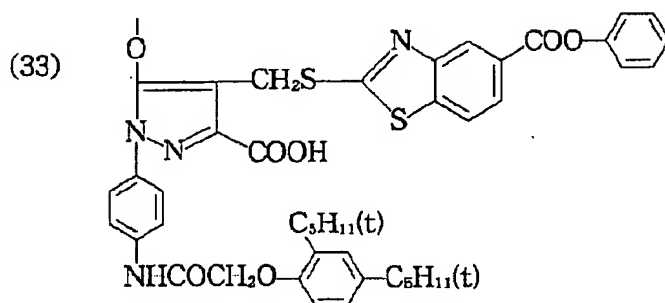
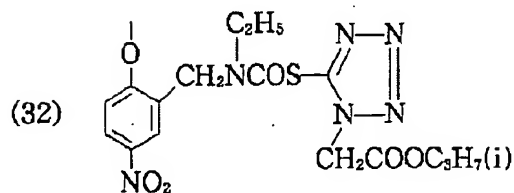
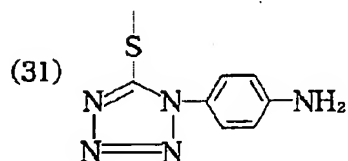
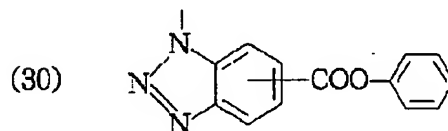
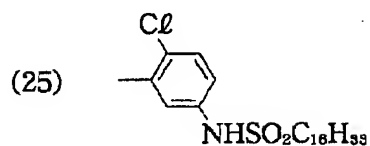
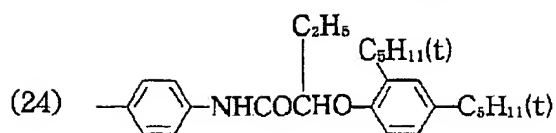
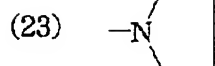


[0079]

[化26]

25

26



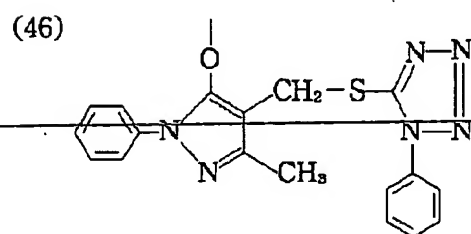
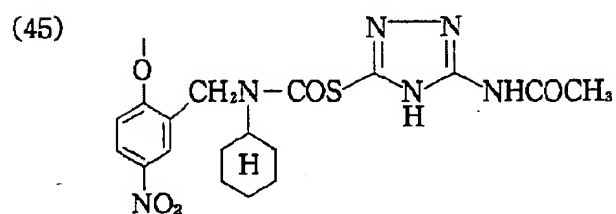
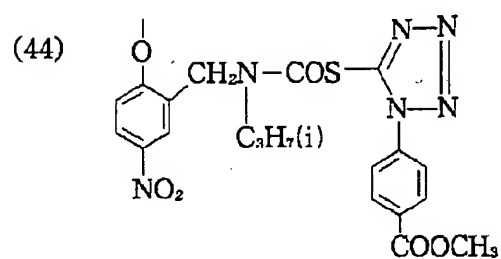
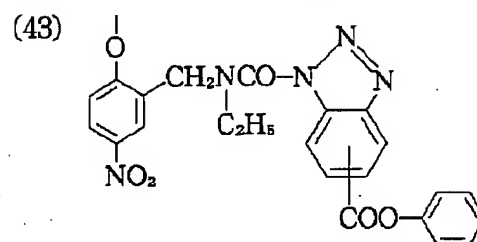
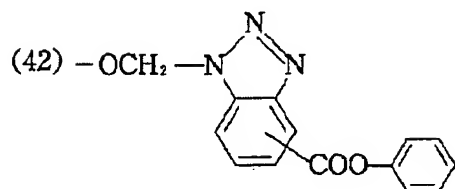
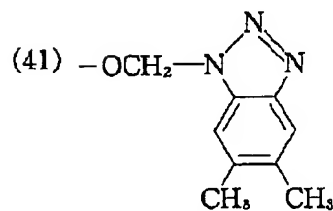
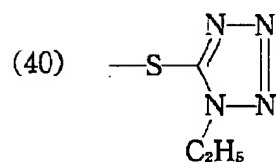
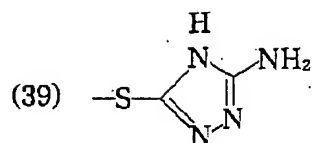
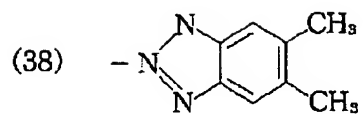
[0080]

[化27]

(15)

28

27



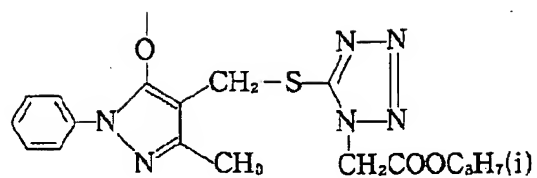
[0081]

[化28]

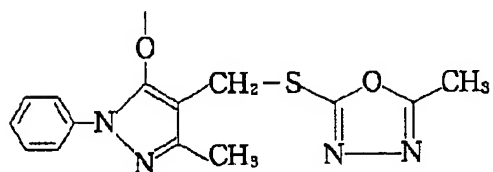
29

30

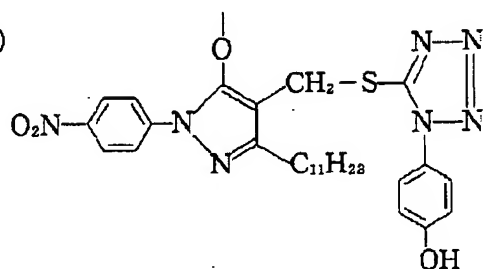
(47)



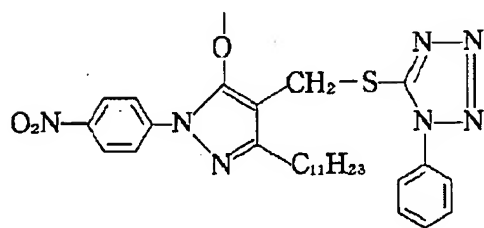
(48)



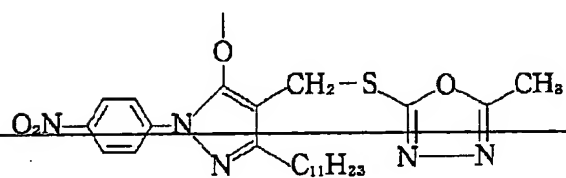
(49)



(50)



(51)



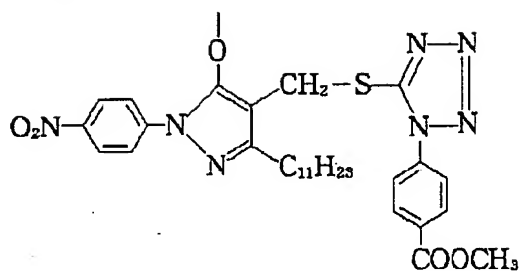
[0082]

40 [化29]

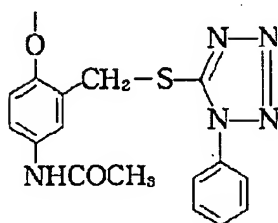
31

32

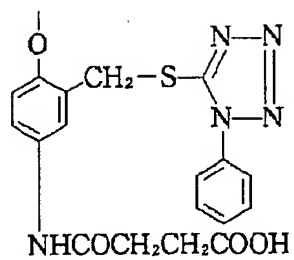
(52)



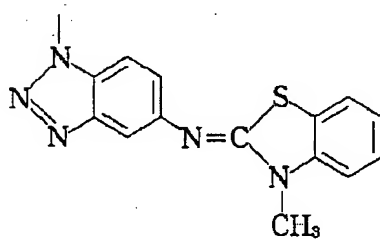
(53)



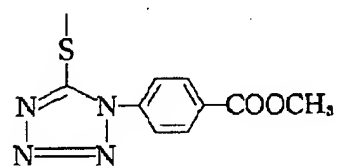
(54)



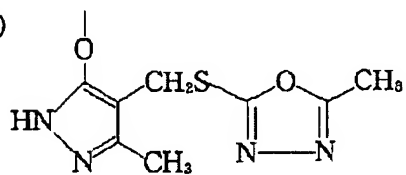
(55)



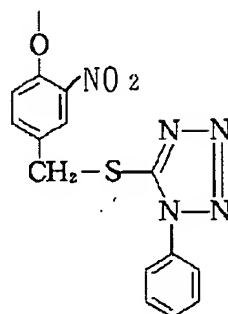
(56)



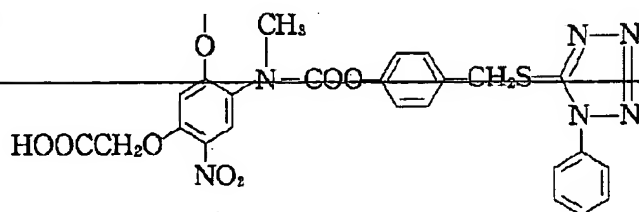
(57)



(58)



(59)



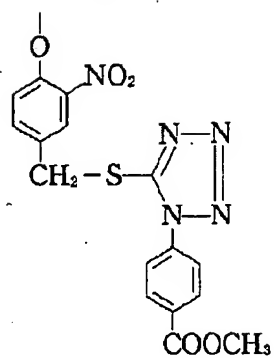
[0083]

[化30]

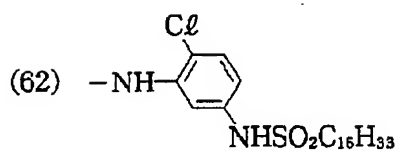
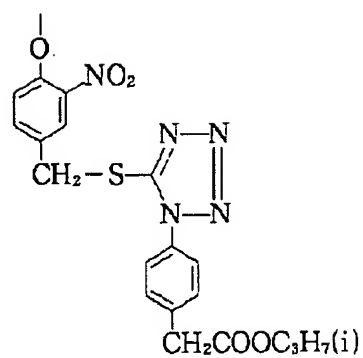
33

34

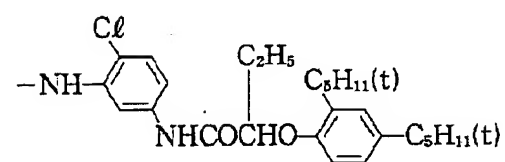
(60)



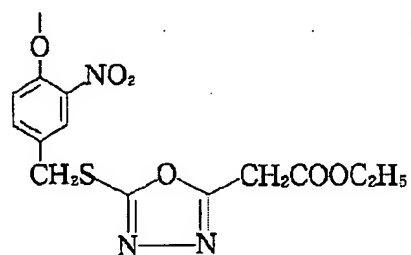
(61)



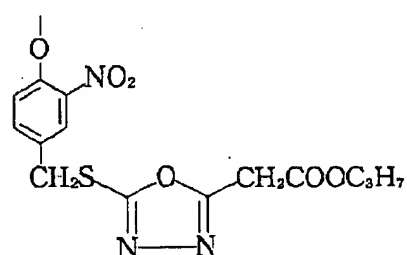
(63)



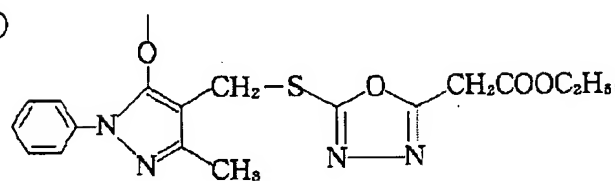
(64)



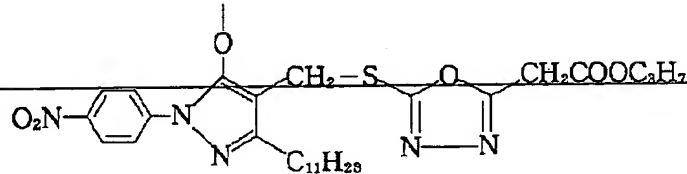
(65)



(66)

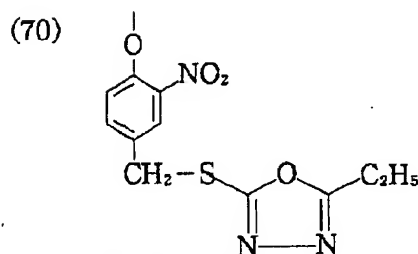
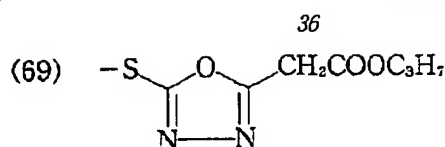
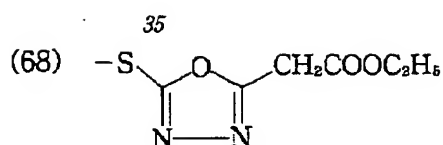


(67)



[0084]

[化31]



【0085】これらを含め、本発明において用いることのできるD I R化合物の具体例は、米国特許4,234,678号、同3,227,554号、同3,617,291号、同3,958,993号、同4,149,886号、同3,933,500号、特開昭57-56837号、同51-13239号、米国特許2,072,363号、同2,070,266号、リサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと略す。）1981年12月 No. 21228号などに記載されている。

【0086】次に、本発明に係る前記一般式〔D-II〕で表わされる化合物について説明する。

【0087】一般式〔D-II〕において、A₂は、一般式〔D-I〕のA₁と同義である。

【0088】TIME₂は、一般式〔D-I〕のTIME₁と同義であり、TIME₂は、存在してもよいし、あるいは全く存在しなくてもよい（n₁=0の場合）INHIBIT₂は、現像抑制剤となる基で、前記一般式〔D-IIa〕及び〔D-IIb〕で表わされる単環トリアゾール環基である。

【0089】一般式〔D-IIa〕及び一般式〔D-IIb〕において、R₁又はR₂で表わされるアルキルチオ基は、好ましくは炭素数1～7であり、前記の加水分解で

きる基の中の一つによって置換されていてもよい。

【0090】R₂又はR₃で表わされるアルキル基は、好ましくは炭素数1～7であり、ハロゲン原子、シアノ基等で置換されていてもよい。

【0091】R₂で表わされる複素環基は、例えばフリル基等である。

20 【0092】R₃で表わされるアリール基は、例えばフェニル基等であり、アルキル基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0093】水性のアルカリ中で加水分解することができる基-CO-OR₃、-O-CO-OR₃又は-O-CO-OR₃とトリアゾール環基の間の間隔を規定する2～4の原子は炭素原子及びヘテロ原子とすることができる。

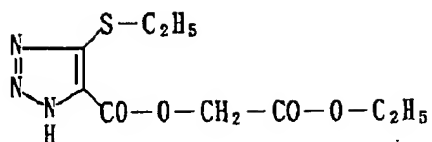
【0094】以下に、INHIBIT₂で表わされるトリアゾール環基の代表例を挙げる。

30 【0095】例示化合物

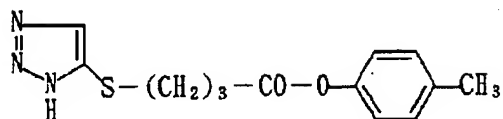
【0096】

【化32】

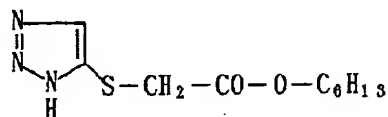
37
INH-1



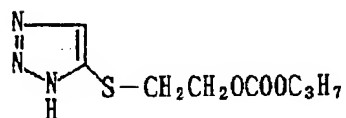
INH-2



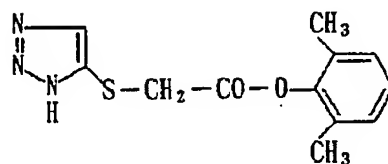
INH-3



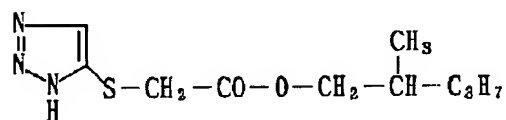
INH-4



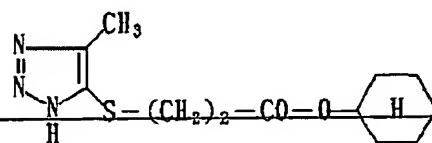
INH-5



INH-6



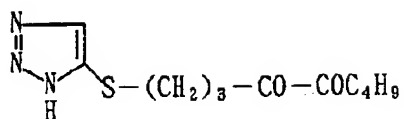
INH-7



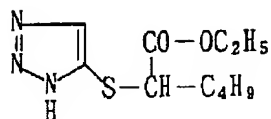
39

40

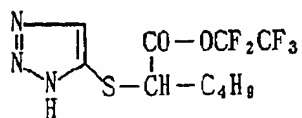
INH-8



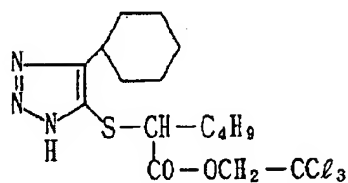
INH-9



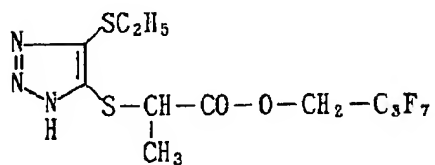
INH-10



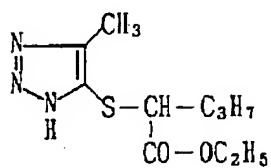
INH-11



INH-12



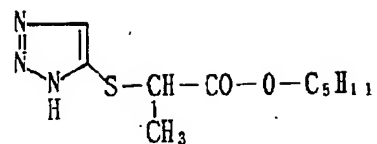
INH-13



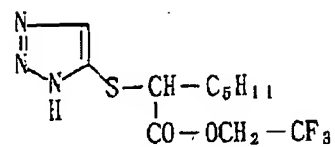
[0098]

[化34]

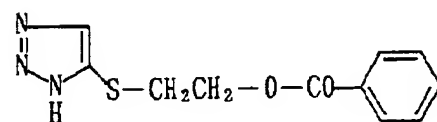
41
INH-14



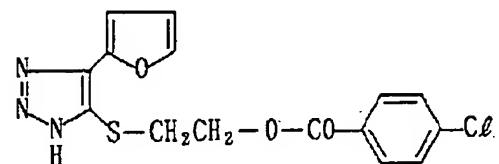
INH-15



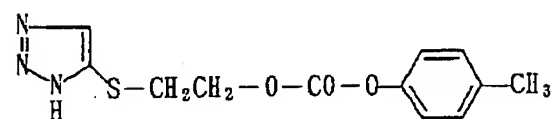
INH-16



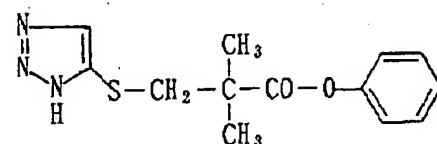
INH-17



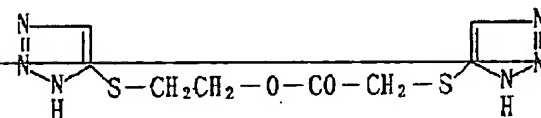
INH-18



INH-19



INH-20



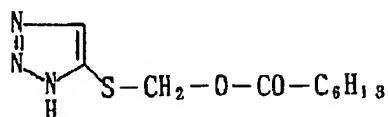
[0099]

40 [化35]

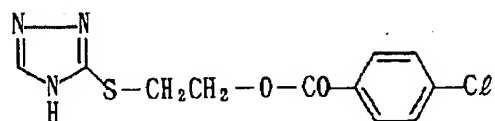
43

44

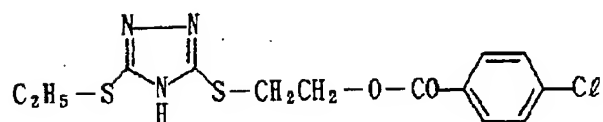
INH-21



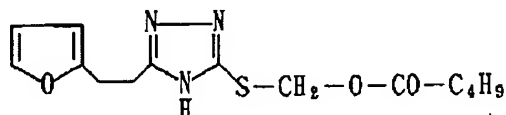
INH-22



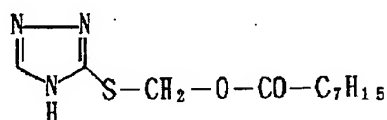
INH-23



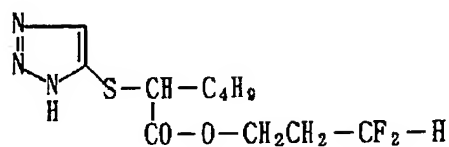
INH-24



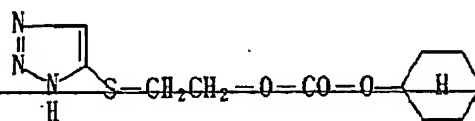
INH-25



INH-26

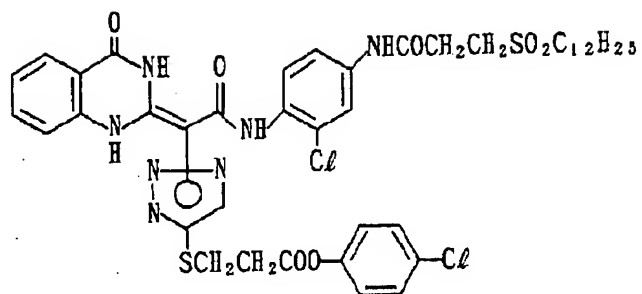


INH-27

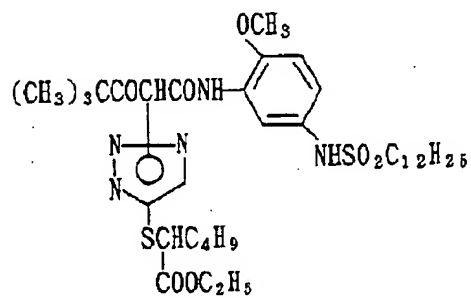


【0100】次に、本発明に係る一般式 (D-II) で表 40 【0101】
 わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限 【化36】
 定されない。

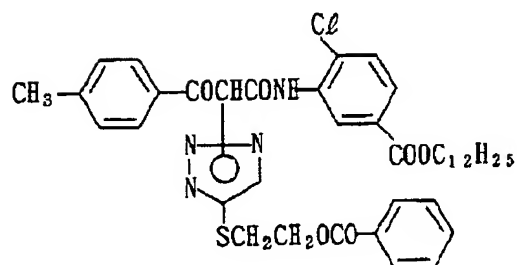
I-1



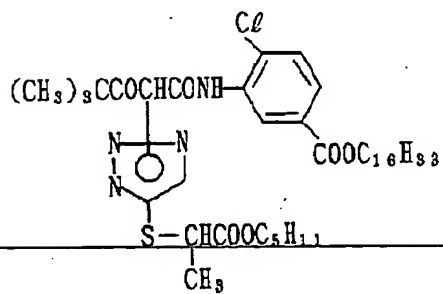
I-2



I-3



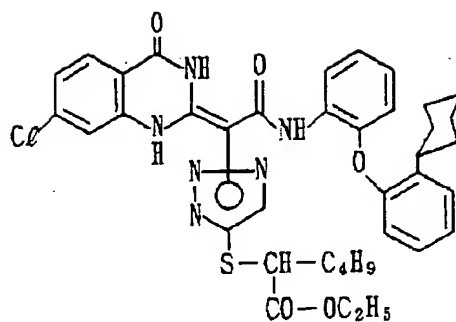
I-4



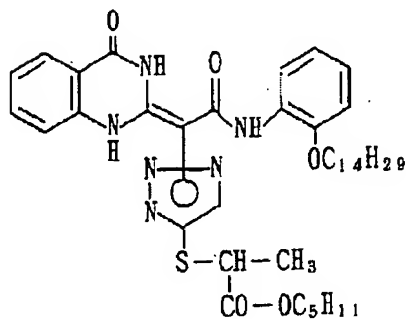
[0102]

40 [化37]

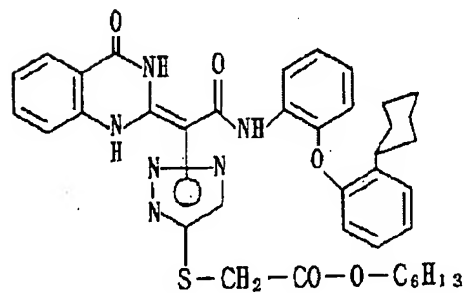
47
I-5



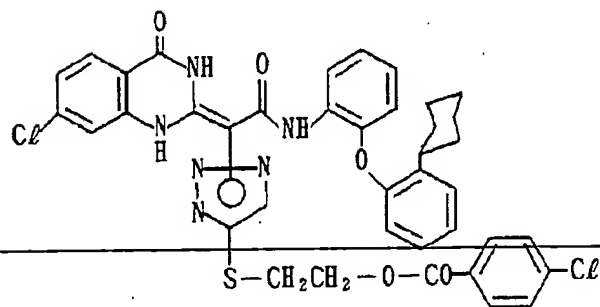
I-6



I-7



I-8



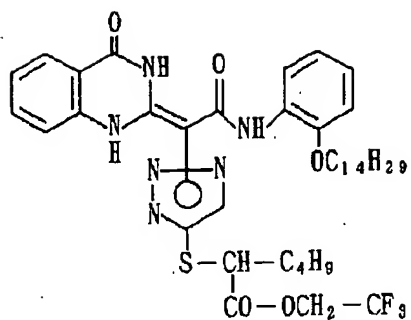
[0103]

40 [化38]

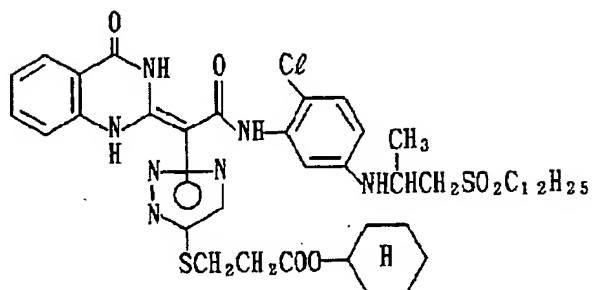
49

50

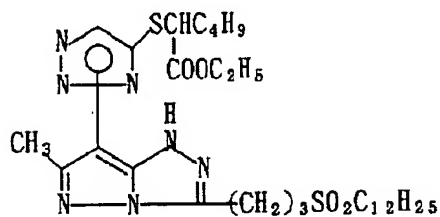
I - 9



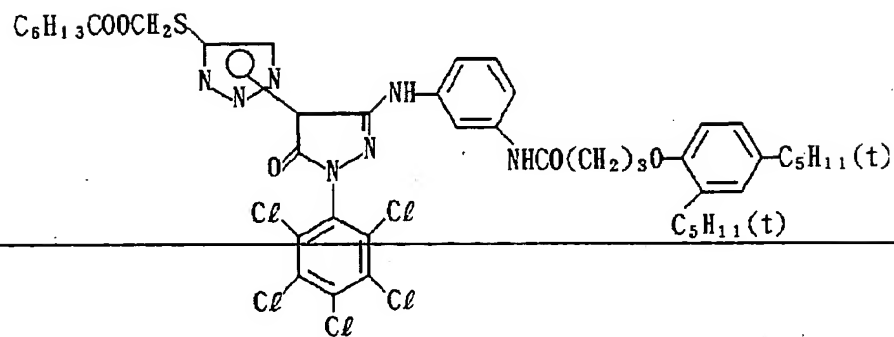
I - 10



I - 11



I - 12



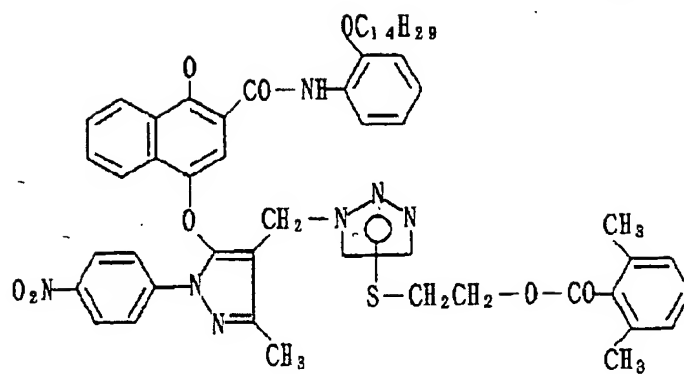
[0104]

[439]

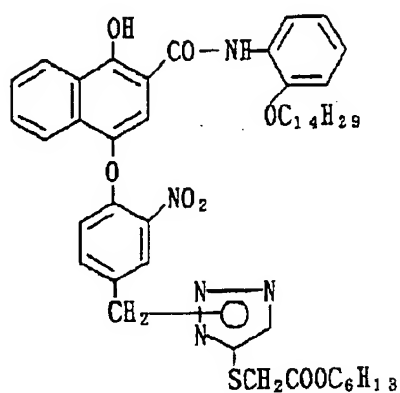
51

52

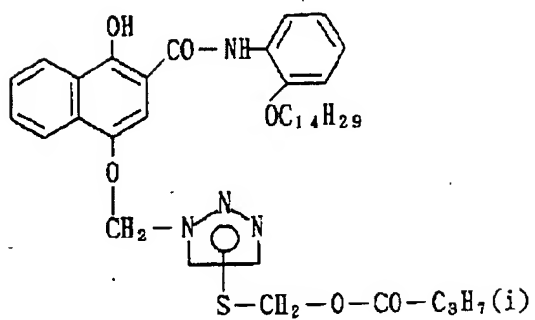
I-13



I-14



I-15



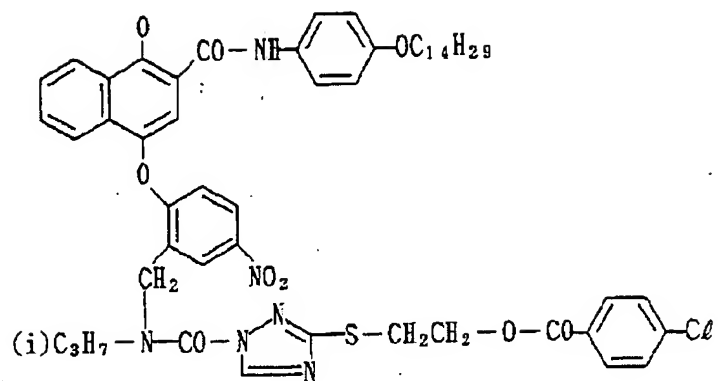
[0105]

[化40]

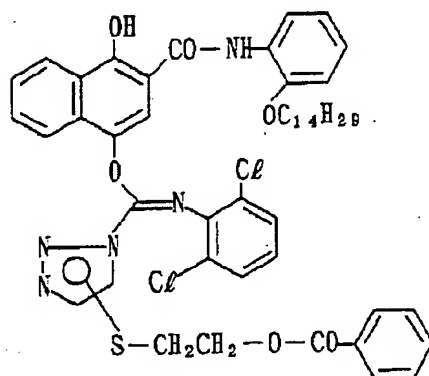
53

54

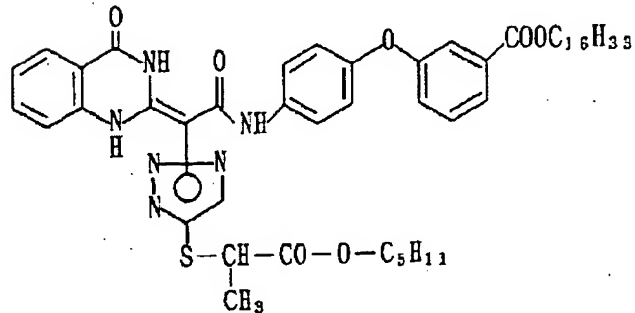
I-16



I-17

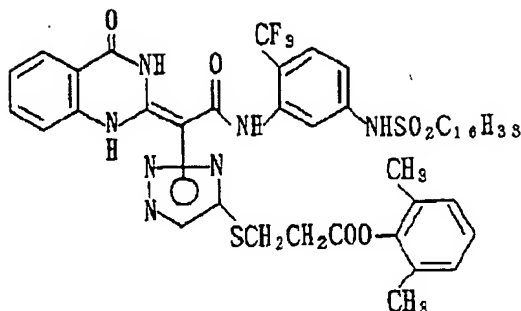


I-18

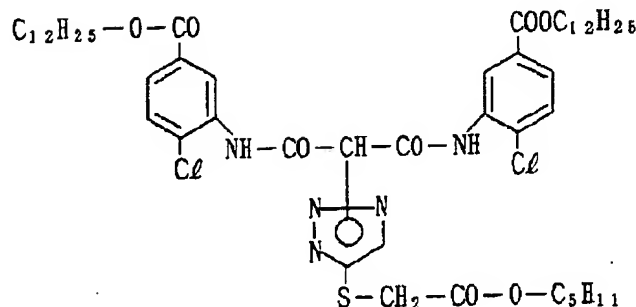


[0106]

[化41]

55
I-19

I-20



【0107】本発明に係る一般式〔D-I〕及び一般式〔D-II〕で表わされるD I R化合物は、ハロゲン化銀1モル当り0.0001~0.1モル使用することが好ましく、特に0.001~0.05モル使用することが好ましい。

【0108】本発明に係る一般式〔D-I〕及び一般式〔D-II〕で表わされるD I R化合物をカラー写真感光材料中に含有させる方法は特に問わないが、通常のハロゲン化銀写真感光材料において知られている方法が総て利用できる。即ち、米国特許2,322,027号に示されるように、高沸点溶剤に溶解して微細な油滴として分散させる方法、米国特許2,186,849号に示されるように、耐拡散基と水溶性基を持たせて溶解分散する方法、米国特許2,397,864号に示されるように、高分子化合物の成分として組み込む方法、特開昭51-59942号、同51-59943号に示されるように、ラテックスポリマーに充填する方法、あるいはコロイドミル等によって機械的に粉碎分散する方法などがある。

【0109】本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、通常ハロゲン化銀乳剤の任意のものを用いることができる。該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

【0110】ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

【0111】乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることが

できる。カラー写真感光材料の乳剤層には、カブラーが用いられる。

【0112】更に色補正の効果を有しているカラードカブラー、競合カブラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

【0113】感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジェーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には、現像処理中に感光材料から流出するかもしれない漂白される染料が含有させられてもよい。感光材料には、ホルマリンスカベンジャー、蛍光増白剤、マツト剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

【0114】支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

【0115】本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

【0116】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

【0117】以下の全ての実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない限り1m²

57

当りのグラム数を示す。又、ハロゲン化銀、コロイド銀は銀に換算して示し、増感色素は銀1モル当りのモル数で示した。

【0118】実施例1

第1層；ハレーション防止層（HC-1）

黒色コロイド銀	0.20
UV吸収剤（UV-1）	0.20
カラードカプラー（CC-1）	0.05
カラードカプラー（CM-1）	0.05
高沸点溶媒（Oil-1）	0.20
ゼラチン	1.5

第2層；中間層（IL-1）

UV吸収剤（UV-1）	0.01
高沸点溶媒（Oil-1）	0.01
ゼラチン	1.5

第3層；低感度赤感性乳剤層（RL）

沃臭化銀乳剤（Em-1）	0.8
沃臭化銀乳剤（Em-2）	0.8
増感色素（SD-1）	2.5×10^{-4}
増感色素（SD-2）	2.5×10^{-4}
増感色素（SD-3）	0.5×10^{-4}
シアンカプラー（C-1）	1.0
カラードシアンカプラー（CC-1）	0.05
DIR化合物（表-1に記載）	0.002
高沸点溶媒（Oil-1）	0.5
ゼラチン	1.5

第4層；高感度赤感性乳剤層（RH）

沃臭化銀乳剤（Em-3）	2.0
増感色素（SD-1）	2.0×10^{-4}
増感色素（SD-2）	2.0×10^{-4}
増感色素（SD-3）	0.1×10^{-4}
シアンカプラー（C-1）	0.25
シアンカプラー（C-2）	0.05
カラードシアンカプラー（CC-1）	0.015
DIR化合物（表-1に記載）	0.05
高沸点溶媒（Oil-1）	0.2
ゼラチン	1.5

第5層；中間層（IL-2）

ゼラチン	0.5
------	-----

第6層；低感度緑感性乳剤層（GL）

沃臭化銀乳剤（Em-1）	1.3
増感色素（SD-4）	5×10^{-4}
増感色素（SD-5）	1×10^{-4}
マゼンタカプラー（M-A）	0.50
カラードマゼンタカプラー（CM-1）	0.01
DIR化合物（表-1に記載）	0.04

高沸点溶媒（Oil-2）	0.3
ゼラチン	1.0

第7層；高感度緑感性乳剤層（GH）

58

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真感光材料No. 1～No. 10を作製した。

【0119】

59	60
沃臭化銀乳剤 (Em-3)	1.3
増感色素 (SD-6)	1.5×10^{-4}
増感色素 (SD-7)	2.5×10^{-4}
増感色素 (SD-8)	0.5×10^{-4}
マゼンタカプラー (M-A)	0.15
カラーマゼンタカプラー (CM-2)	0.05
D I R化合物 (表-1に記載)	0.01
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.2
ゼラチン	1.0
第8層; イエローフィルター層 (YC)	
黄色コロイド銀	0.1
色汚染防止剤 (SC-1)	0.1
高沸点溶媒 (Oil-3)	0.1
ゼラチン	0.8
第9層; 低感度青感性乳剤層 (BL)	
沃臭化銀乳剤 (Em-1)	0.25
沃臭化銀乳剤 (Em-2)	0.25
増感色素 (SD-10)	7×10^{-4}
イエローカプラー (Y-1)	0.5
イエローカプラー (Y-2)	0.1
D I R化合物 (表-1に記載)	0.01
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.3
ゼラチン	1.0
第10層; 高感度青感性乳剤層 (BH)	
沃臭化銀乳剤 (Em-4)	0.4
沃臭化銀乳剤 (Em-1)	0.4
増感色素 (SD-9)	1×10^{-4}
増感色素 (SD-10)	3×10^{-4}
イエローカプラー (Y-1)	0.30
イエローカプラー (Y-2)	0.05
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.15
ゼラチン	1.1
第11層; 第1保護層 (PRO-1)	
微粒子沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.08 \mu\text{m}$ 、Ag I含有率2モル%)	
	0.4
UV吸収剤 (UV-1)	0.10
UV吸収剤 (UV-2)	0.05
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.1
高沸点溶媒 (Oil-3)	0.1
ホルマリンスカベンジャ (HS-1)	0.5
ホルマリンスカベンジャ (HS-2)	0.2
ゼラチン	1.0
第12層; 第2保護層 (PRO-2)	
界面活性剤 (Su-1)	0.005
アルカリ可溶性マツト化剤 (平均粒径 $2 \mu\text{m}$)	0.05
ポリメチルメタクリレート	
(平均粒径 $3 \mu\text{m}$)	0.05
滑り剤 (WAX-1)	0.04
ゼラチン	0.6

尚各層には上記組成物の他に塗布助剤 Su-2、分散助 50 剤 Su-3、硬膜剤 H-1 及び H-2、安定剤 ST-

61

1、カブリ防止剤AF-1、AF-2を添加した。

【0120】Em-1 平均粒径0.46 μ m 平均沃化銀含有率 7.0モル%、単分散性（分布の広さ14%）の表面低沃化銀（2モル%）含有コア／シェル型乳剤

Em-2 平均粒径0.30 μ m 平均沃化銀含有率 2.0モル%、単分散性（分布の広さ14%）の表面臭化銀含有コア／シェル型乳剤

Em-3 平均粒径0.81 μ m 平均沃化銀含有率 7.0モル%、単分散性（分布の広さ14%）の表面低沃化銀（1.0モル%）含有コア／シェル型乳剤

62

Em-4 平均粒径0.95 μ m 平均沃化銀含有率 8.0モル%、単分散性（分布の広さ14%）の表面低沃化銀（0.5モル%）含有コア／シェル型乳剤

【0121】

【数1】

分布の広さ $= \frac{\text{標準偏差値}}{\text{平均粒径}} \times 100$ である。

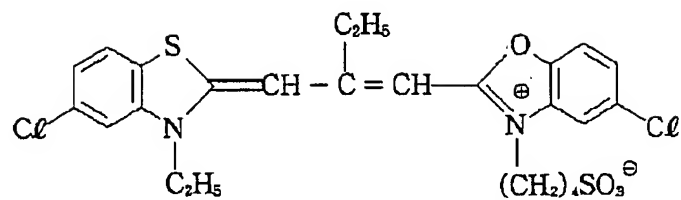
【0122】

10 【化42】

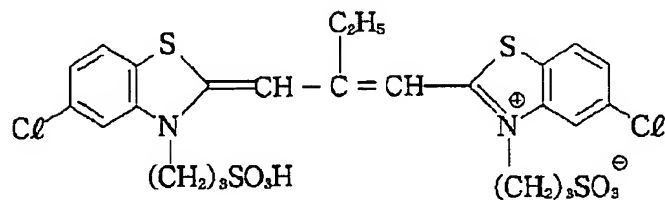
63

64

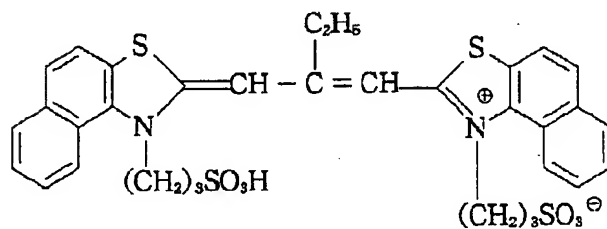
SD-1



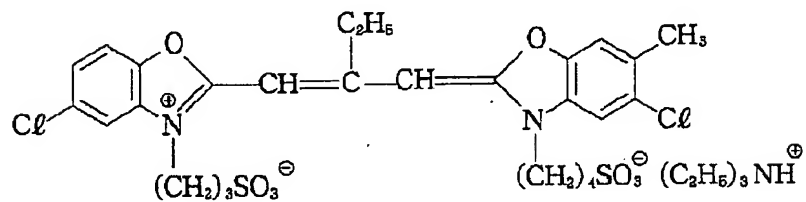
SD-2



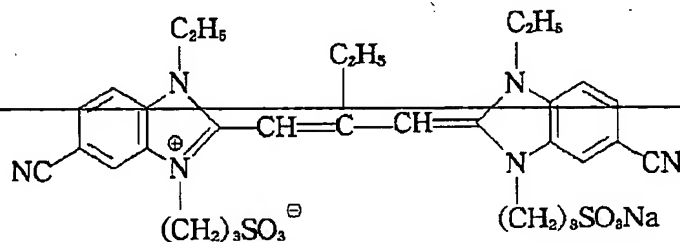
SD-3



SD-4



SD-5



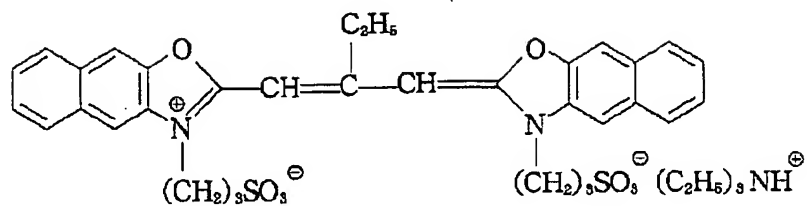
[0123]

[化43]

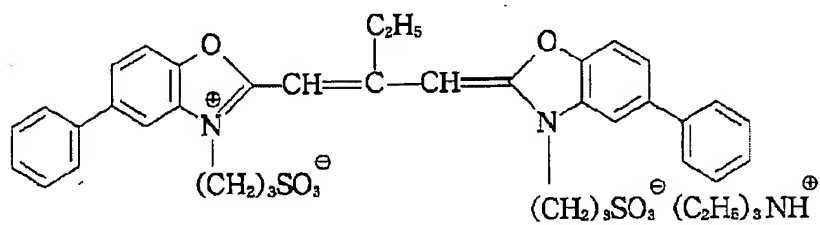
65

66

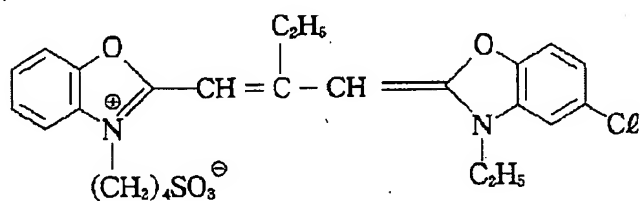
SD-6



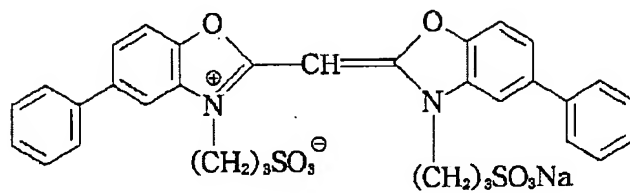
SD-7



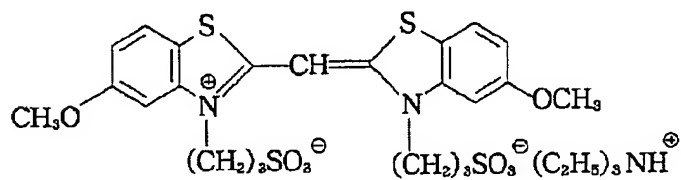
SD-8



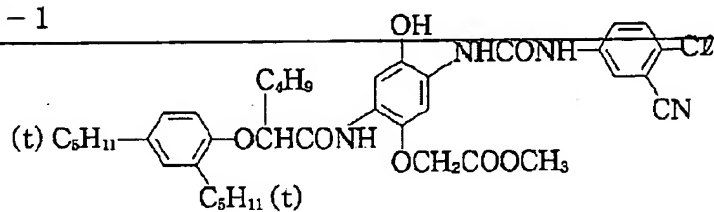
SD-9



SD-10

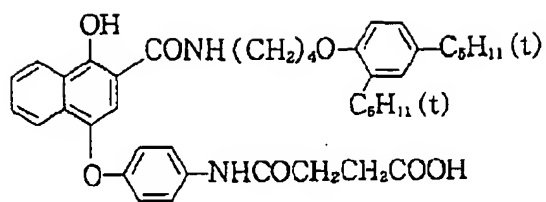


C-1



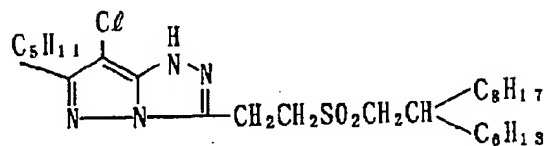
[0124]

[化44]

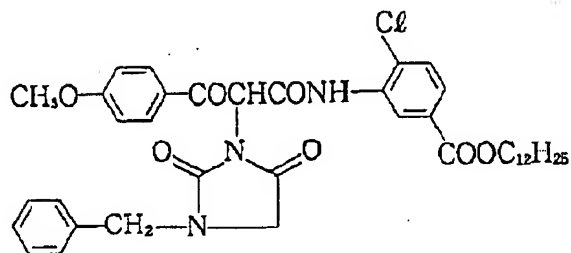
67
C-2

68

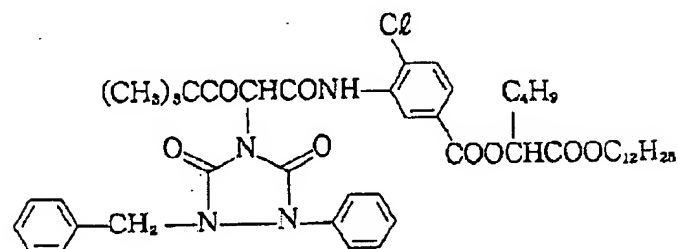
M-A



Y-1



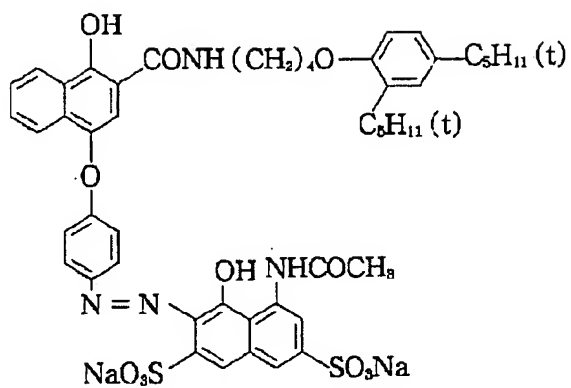
Y-2



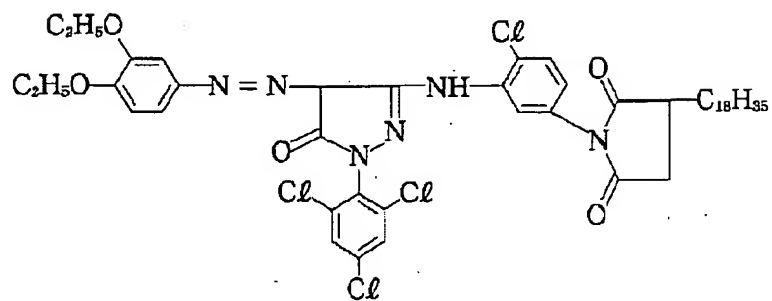
[0125]

[化45]

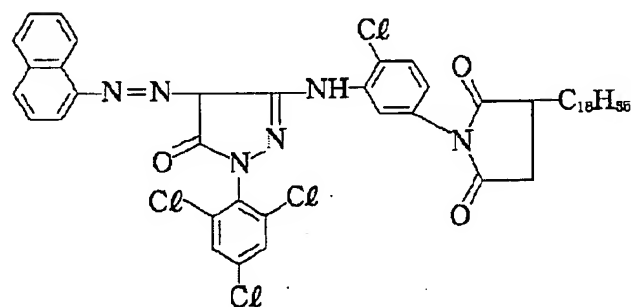
CC - 1



CM - 1



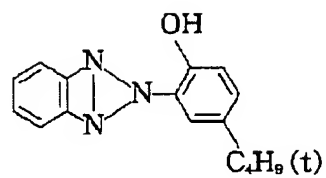
CM - 2



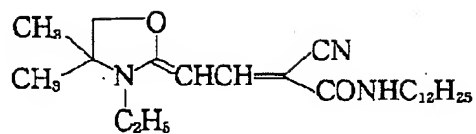
[0126]

[化46]

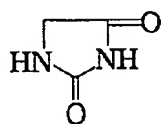
UV - 1



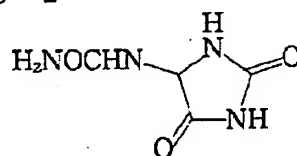
UV - 2



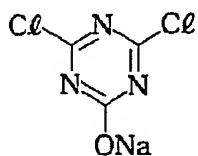
HS - 1



HS - 2



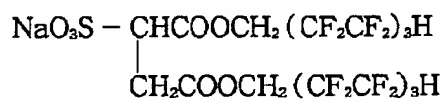
H - 1



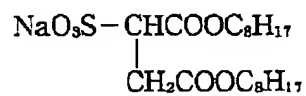
H - 2



SU - 1



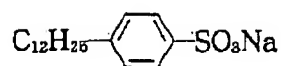
SU - 2



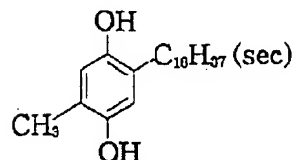
[0127]

[化47]

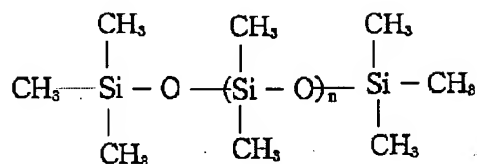
73
SU-3



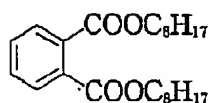
SC-1



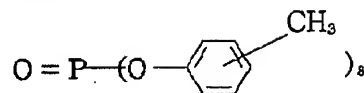
WAX-1



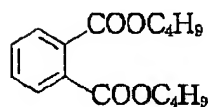
Oil-1



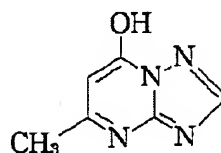
Oil-2



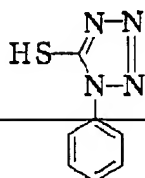
Oil-3



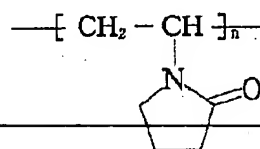
ST-1



AF-1



AF-2



【0128】このようにして作成した各試料No. 1~40を白色光を用いて1/100秒のウェッジ露光した後、下記の現像処理を行った。

【0129】現像処理工程 (38℃)

発色現像 3分15秒
漂 白 6分30秒
水 洗 3分15秒

(発色現像液)

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) アニリン・硫酸塩
無水亜硫酸ナトリウム

定 着 6分30秒
水 洗 3分15秒
安定化 1分30秒

乾 燥

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りである。

【0130】

4.75 g
4.25 g

75

ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩
無水炭酸カリウム
臭化ナトリウム
ニトリロ三酢酸・3ナトリウム塩(1水塩)
水酸化カリウム

76

2.0g
37.5g
1.3g
2.5g
1.0g

水を加えて1リットルとし、pH10.05に調整する。 * * 【0131】

(漂白液)

エチレンジアミン四酢酸鉄(III)
アンモニウム塩
エチレンジアミン四酢酸2アンモニウム塩
臭化アンモニウム
氷酢酸

100g
10.0g
150.0g
10ml

水を加えて1リットルとし、pH6.0に調整する。 ※ ※ 【0132】

(定着液)

チオ硫酸アンモニウム(50%水溶液)
無水亜硫酸ナトリウム
メタ亜硫酸ナトリウム

175.0g
8.5g
2.3g

水を加えて1リットルとし、酢酸を用いてpH6.0に調整する。 ★ 【0133】

(安定化液)

ホルマリン(37%水溶液)
コニダックス(コニカ株式会社製)

1.5ml
7.5ml

水を加えて1リットルとする。

【0134】得られた処理済みの試料についてセンシトメトリー測定を行ない緑色感度を求めた。なお、感度は最小濃度+0.1の濃度を与えるのに必要な露光量より求め、試料1を100とする相対値で示した。

【0135】このようにして作成した試料1~10の生保存性を測定した。生保存性は、各試料を温度45℃、相対湿度80%下に12日間保存した後、保存前の各試料とともにセンシトメトリー用ステップウエッジを介して緑色光により露光を行い、続いて前述の現像処理を行い、緑色感度S'を測定した。保存前の試料の緑色感度Sに対する変化率を下式で算出した。なお、感度は最小濃度+0.

1の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数より求めた。

【0136】変化率 = $(|S - S'|) / S \times 100$

また、IIE効果は以下の方法で求めた。一方の試料には、白色光のウエッジ露光を行い、他方の試料には、青色光によるウエッジ露光を行った。各試料について、発色現像で得られたイエロー色素の特性曲線によりガンマ値を求め、青色光によるガンマ(γ_B)を白色露光によるガンマ(γ_W)で割った値をIIE効果とした。

【0137】これらの結果を表1に示す。

【0138】

【表1】

No.	D I R化合物			生保存性	相対感度	I I E 効果	備 考
	青感性層	緑感性層	赤感性層				
1	I-7	I-7	I-7	8	100	1.12	比較例
2	I-7	D-42	D-58	3	130	1.60	本発明
3	I-7	D-42	D-54	4	128	1.50	"
4	I-7	D-42	D-39	2	122	1.52	"
5	I-7	D-48	D-58	3	130	1.58	"
6	I-7	D-48	D-54	3	128	1.47	"
7	I-7	D-48	D-39	2	123	1.51	"
8	I-7	D-39	D-58	3	124	1.60	"
9	I-7	D-39	D-54	4	122	1.51	"
10	I-7	D-39	D-39	3	122	1.48	"

【0139】表1に示すように、比較試料は感度が低く、I I E効果も小さく、生保存性での劣化も大きい。これに対し、本発明の試料2～10は、感度が高く、I I E効果が大きく、さらに生保存性も良好である。

【0140】

【発明の効果】本発明によれば、感度が高く、色再現性に優れ、且つ、生試料の保存性を改良したカラー写真感光材料を提供することができる。